

Утверждаю

Директор ФГБУН Институт экспериментальной
минералогии им. академика Д.С. Коржинского РАН,
доктор геолого-минералогических наук, профессор РАН,



Сафонов Олег Геннадьевич

«24» января 2022 г.

ОТЗЫВ

ведущей организации на диссертацию

БАТАЛЕВОЙ Юлии Владиславны

**«ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ МЕТАСОМАТИЧЕСКИХ
МИНЕРАЛООБРАЗУЮЩИХ ПРОЦЕССОВ В УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩЕЙ**

ЛИТОСФЕРНОЙ МАНТИИ»,

представленную на соискание ученой степени доктора геолого-

минералогических наук по специальности

25.00.05 – Минералогия, кристаллография

Актуальность работы Ю.В. Баталевой определяется интересом к поведению таких элементов, как углерод и сера в мантии Земли, в рамках глобального геохимического цикла этих элементов. Актуальность состоит также в необходимости систематического экспериментального исследования закономерностей минералообразующих процессов с участием разнообразных углеродсодержащих фаз в петрогенезе в литосферной мантии, сопряженных с образованием алмаза в результате окислительно-восстановительных реакций.

Основу диссертации составляют результаты 290 экспериментов при высоких температурах и давлениях на многопуансонном аппарате «разрезная сфера» (БАРС), а также аналитические исследования продуктов этих экспериментов и их физико-химическая интерпретация. В работе привлекает гармоничное сочетание разнообразных аналитических методов, таких как микрозондовый и рентгенофазовый анализ, оптическая и электронная микроскопия, КР и ИК-спектроскопия, Мёссбауэровской спектроскопии. В этом заключается комплексность исследования, необходимая для докторской диссертации.

Среди результатов диссертационной работы, составляющими ее новизну, наиболее значимыми, на наш взгляд, являются следующие положения.

1. Впервые экспериментально выявлены механизмы образования алмаза при взаимодействии карбонатов и металлического железа. Установлены значительные различия в составе включений, изотопном составе углерода и концентраций азотных дефектов в алмазах, образовавшихся в этом процессе с участием в разных средах, т.е. в равновесии с карбидом и карбонатным расплавом. Этот результат является принципиальным для понимания причин возникновения заметной гетерогенности некоторых природных алмазов.

2. Впервые в эксперименте воспроизведены возможные сценарии поведения серосодержащих компонентов в верхней мантии Земли, в том числе процессы сульфидизации силикатов, карбонатов и карбидов. Впервые реализован рост алмаза на основе углерода карбонатов и/или карбидов при их взаимодействии с серосодержащими флюидами, расплавами и минералами.

3. Экспериментально определены закономерности взаимодействия когенита Fe_3C с восстановительными и окислительными расплавами и флюидами, а также минералами глубинных пород. Показано, что карбид, взаимодействуя с указанными средами, может быть потенциальным источником элементарного углерода, формирующего графит и/или алмаз.

4. В экспериментах воспроизведена возможность захвата монокристаллами алмаза различных мономинеральных (оливин, пироксены, гранат, магнезит, доломит, алмаз) и полифазных включений и их ассоциаций, характерных для природных алмазов, что еще раз подтвердило тезис о том, что минеральные, расплавные и флюидные включения в природных алмазах хорошо отражают химические и фазовые характеристики природных сред алмазообразования в мантии Земли.

Результаты диссертационной работы являются основой для построения моделей мантийного метасоматоза и природного алмазообразования при участии комплекса механизмов редокс взаимодействий карбонат – металл и CO_2 -флюид – сульфид. Они представляют несомненный интерес для развития представлений об условиях формирования алмазсодержащих природных ассоциаций. Результаты работы определяют также направления для разработки новых методов синтеза алмаза с использованием неграфитовых источников углерода (карбонаты, карбиды, CO_2). В этом состоит практическая значимость работы.

Диссертация объемом 350 страниц включает Введение, восемь глав, Заключение. Список литературы состоит из 493 наименований. Работа сопровождается 131 иллюстрацией и 73 таблицами. Особо надо отметить высокое качество и информативность иллюстраций. Важное место в оформлении работы занимают красочные схемы взаимодействия в экспериментальных образцах, наглядно дополняющие и разъясняющие взаимоотношения фаз и механизмы взаимодействия.

Во Введении к диссертации приведены общие сведения об актуальности, новизне и практической значимости работы, объектах, задачах и целях исследования, фактическом материале, личном вкладе автора в работу и о публикациях автора по теме диссертации. Во Введении автор также формулирует 5 защищаемых положений, которые в полной мере отражают научную суть и главные выводы работы. Однако, на наш взгляд, положения могли бы быть сформулированы более кратко.

В Главе 1 приведен обзор предшествующих исследований. Дан обзор современных представлений о мантийном метасоматозе (раздел 1.1) и процессах алмазообразования (раздел 1.2). Глава хорошо структурирована и снабжена информативным иллюстративным материалом. Тем не менее она содержит недочеты. Прежде всего это относится к ссылкам на литературные источники. Не даны ссылки на некоторые спорные утверждения. Например, утверждение, что «в качестве основных способов движения метасоматических агентов в мантии рассматривают инфильтрацию по границам зерен и распространение по микротрецинам» (стр. 11) нужно подкрепить ссылками, поскольку некоторые исследователи рассматривают в качестве способа перемещения вещества в мантии процессы растворения-переотложения. Или громкое утверждение о том, что в литосферной мантии есть «террейны, возможно, содержащие мало или совсем не

содержащие «первичные» мантийные породы» (стр. 12) также следует подкрепить ссылкой. В обзоре экспериментальных данных по синтезу алмаза не упомянуты результаты экспериментов по кристаллизации алмаза в многокомпонентных карбонатных системах, хотя на рис.1.10 приведены данные по спонтанной нуклеации (Spivak et al., 2008). В разделе, посвященном кристаллизации алмаза в силикатных расплавах, автор не приводит данные по кристаллизации алмаза в расплаве Na_2SiO_3 в первые проведенной (Akaishi, 1996), а затем воспроизведенные Ю.А. Литвином в системах CaSiO_3 , Na_2SiO_3 - $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ (Литвин, 2009). При обсуждении синтеза алмаза в карбонат-силикатных системах не обсуждаются работы А.В. Боброва и Ю.А. Литвина Ю.А. изучению влияния силикатной составляющей на эффективность к алмазообразованию карбонат-силикатных систем (Литвин, Бобров, 2008; Бобров, Литвин, 2009; Бобров и др., 2011).

Анализом природных данных о составе кристаллических и расплавных/флюидных включений в алмазах и ксенолитах мантийных пород в Главе 1 автор обосновывает выбор исследованных модельных систем. Вместе с этим здесь недостаточно рассмотрена сравнительная роль щелочных карбонатов в метазоматозе мантийных пород и в проблеме генезиса алмазов в мантии по сравнению с выбранными автором системами.

В Главе 2 описаны аппаратура и методики экспериментальных и аналитических исследований, а также термодинамических расчетов. В главе представлены новые подходы и методики экспериментального изучения различных сред при высоких температурах и давлениях с использованием многопуансонного аппарата «БАРС». Принципиальных замечаний к этой главе нет. Единственный вопрос касается предлагаемых схем сборки ампул. На рис. 2.5 и 2.6 показаны схемы сборки, включающие запаянную Pt ампулу, которая безусловно обеспечивает герметичность опыта (стр. 48). Но на рис. 2.4 и 2.7 показаны схемы сборки без внешней ампулы. Действительно ли внешняя ампула не использовалась в экспериментах когенит-серы, когенит-серы-оксид и, особенно странно, карбонат-оксид-сульфид, где прогнозируется декарбонатизация. Достаточно ли графитовой капсулы для сохранности образующегося флюида?

Глава 3 представляет результаты экспериментов по изучению алмазообразующих процессов с участием окислительных агентов – карбонат и/или CO_2 -содержащих флюидов и расплавов. Несмотря на исчерпывающи информативно представленный материал, у нас все же возник ряд вопросов и возражений.

1. При интерпретации результатов экспериментов в системах $(\text{Ca}, \text{Mg})\text{CO}_3\text{-Fe}$ и $(\text{Ca}, \text{Mg})\text{CO}_3\text{-Fe}_3\text{C}$ (стр. 76 и 83) автор делает вывод о том, что образующаяся ассоциация когенита Fe_3C и магнезиовюстита $(\text{Mg}, \text{Fe})\text{O}$ соответствует примерно значениям фугитивности кислорода на уровне буфера IW. На чем основан этот вывод и проводились ли расчеты для его подтверждения?

2. Автор предполагает, что средой взаимодействия карбонат-Fe и карбонат- Fe_3C был «флюид», имея в виду, по-видимому, CO_2 . Однако свидетельства присутствия этого флюида (пузыри) в данных сериях экспериментов не описаны (как это сделано в некоторых последующих экспериментах). Ни одна реакция (3.1) – (3.5) не содержит CO_2 , как продукт взаимодействия.

3. В качестве причины кристаллизации графита вместо алмаза в ассоциации с магнезиовюститом автор указывает «отсутствие растворителя». Однако ранее автор указывает на присутствие карбонатного расплава, который должен быть хорошим растворителем углерода. На рис. 3.2г-д графит изображен в непосредственном контакте с расплавом, а на рис. 3.2д показан и алмаз. Это означает, что причина образования графита иная. Возможно, что для данной системы Р-Т параметры эксперимента соответствуют

области метастабильно пересыщенного раствора углерода к алмазу, что приводит к нуклеации метастабильного графита в РТ-области термодинамически стабильного алмаза (Spivak, Litvin, 2004).

4. Схема распространения «редокс фронта» на рис. 3.4 не согласуется с тем, что пишет автор в тексте. На стр. 76 указывается, что «в процессе взаимодействия градиент f_{O_2} постепенно снижается», но на рисунке профиль, напоминающий диффузионный, остается одинаковым со временем. По нашему мнению, это может отражать разные механизмы взаимодействия: «снижение», т.е. выравнивание, градиента означает диффузионный механизм, а сохранение профиля f_{O_2} отражает инфильтрационный механизм взаимодействия. Действительно ли взаимодействие контролируется диффузией? Если так, то профиль должен выравниваться со временем.

5. При исследованиях состава граната в системе (Ca, Mg)CO₃-Al₂O₃-SiO₂-Fe методом Мёссбауэровской спектроскопии (стр. 86) автор сообщает о присутствии Fe²⁺ в додекаэдрической позиции фазы, но не указывает присутствие Fe³⁺ в минерале. При этом пересчеты формул граната (Табл. 3.7) показывают присутствие Fe³⁺. В формулах граната из продуктов опытов в «восстановленных» частях ампул при температурах 1150 и 1250°C наблюдается существенный недостаток катионов в октаэдрической позиции (Al+Fe³⁺), даже с учетом возможности вхождения Si в эту позицию. Связано ли это с особенностью кристаллохимии граната или с погрешностями анализов (расчетов формул)?

6. На стр. 93 автор пишет, что «расчеты Бермана (Berman, 1991) показывают, что реакции декарбонатизации могут реализовываться при более низких температурах...». Однако в указанной в ссылке работе таких расчетов нет. Вероятно, автор имела в виду расчеты с использованием базы данных Р. Бермана и его модели твердого раствора граната.

7. При интерпретации экспериментальных данных в системе (Ca, Mg)CO₃-Al₂O₃-SiO₂-FeS автор предлагает реакции 3.18 и 3.19 (стр. 105). Почему реакция 3.18 записана с использованием некого «S₂ в сульфидах», а не FeS₂ (который присутствует в продуктах экспериментов). Эта реакция также приведена как реакция 3 на рис. 3.21. Но как она (а также как и реакция 6 на этом рисунке) рассчитывалась и какие стандартные термодинамические свойства брались для этого «S₂ в сульфидах»? Расчеты с использованием пирита FeS₂ не вызвали бы таких вопросов. Автор утверждает, что «более высокая фугитивность кислорода...не позволяла осуществляться реакции 3.18». Но в этой реакции O₂ находится в правой «безгранатовой» части, так что более высокая фугитивность кислорода наоборот должна ей способствовать.

8. Не связано ли образование графита в системах карбонат-оксид и карбонат-сульфид с участием Al₂O₃ и SiO₂ с ингибиторным влиянием алюмо-силикатной составляющей на нуклеацию алмаза (Бобров, Литвин, 2009)?

9. Не предпринималась ли попытка разделить алмазы, полученные в системе карбонат-оксид-сульфид на сформировавшиеся в карбонатном расплаве и на сформировавшиеся в сульфидном расплаве, подобно тому, что сделано в системах с металлом?

В Главе 4 рассматриваются процессы генерации окисленных Fe³⁺-содержащих мантийных карбонатно-силикатных расплавов/флюидов с участием вьюстита, пикроильменита, хромита, а также образование минеральных фаз с высоким содержанием Fe³⁺, индикаторных для метасоматоза мантийных пород с участием указанных высокоокислительных агентов. Особое внимание в главе уделено алмазообразующей эффективности этих сред. Замечания к этой главе заключаются в следующем.

1. На стр. 156 автор делает вывод (см. также стр. 291), что «исследуемая система (Ca, Mg)CO₃-Al₂O₃-SiO₂-ильменит не достигает второй критической точки». На наш взгляд,

автор в данном случае несколько переоценивает понятие второй критической точки, означающей, что не только растворимость CO_2 в расплаве высока, но растворимость компонентов расплава в CO_2 настолько высока, что составы флюида и расплава становятся одинаковыми. Вряд ли такая ситуация возможна с флюидом CO_2 .

2. На наш взгляд реакция 4.9 (стр. 163) маловероятна. Ассоциация эсколанта и хромсодержащего граната, скорее всего, образовалась не по этой реакции, а за счет взаимодействия хромита и SiO_2 в стартовых смесях: $3\text{MgCr}_2\text{O}_4 + 3\text{SiO}_2 = \text{Mg}_3\text{Cr}_2\text{Si}_3\text{O}_{12} + 2\text{Cr}_2\text{O}_3$, а появление Fe в магнезите связано с его Fe-Mg обменной реакцией с гранатом или шпинелью. Не проводились ли эксперименты в системе хромит-карбонат без дополнительных SiO_2 и Al_2O_3 или с участием просто CO_2 (напр. в виде оксалата серебра)? Мы не видим никакой аналогии с реакцией ильменит + CO_2 = рутил + магнезит, кроме как общего вида. Для подтверждения этой аналогии и правильности вывода было бы интересно видеть расчеты реакции 4.9 хотя бы в упрощенном «минальном» виде $\text{MgCr}_2\text{O}_4 + \text{CO}_2 = \text{MgCO}_3 + \text{Cr}_2\text{O}_3$ или $\text{FeCr}_2\text{O}_4 + \text{CO}_2 = \text{FeCO}_3 + \text{Cr}_2\text{O}_3$. Активность $\text{CO}_2 10^{-5}$, указанная автором, относится к температуре 400°C и более низкому давлению (Ferry et al., 2002). Какая нужна активность CO_2 для температуры экспериментов? Почему автор считает, что «активность CO_2 во флюиде близка к 1», если в тесте диссертации повсеместно указывается, что этот флюид растворял все подряд в заметных количествах (см. ниже), либо он сам растворен в расплаве.

В Главе 5 обсуждаются результаты экспериментальных исследований стабильности карбида железа в ходе метасоматоза в верхней мантии. В главе 5.1 рассмотрены взаимодействия Fe_3C с S и FeS_2 . Важность и качество этих экспериментов не вызывает сомнения. В главе 5.2 приводятся результаты экспериментов по стабильности когенита Fe_3C с оксидами (на примере $\text{MgO}+\text{SiO}_2$). На наш взгляд, интригующим результатом этих экспериментов является выявление в их продуктах ассоциации ортопироксена с вюститом. Однако изложенная на стр. 184 информация не позволяет в полной мере оценить равновесность продуктов этих экспериментов. Так в одном месте текста автор указывает на формирование при 1100 и 1200°C ассоциации графита, вюстита, коэсита и когенита с ортопироксеном состава $\text{Fe}_{0,27-0,44}\text{Mg}_{1,47-1,72}\text{Si}_2\text{O}_6$, тогда как чуть ниже указывается заметно более железистый состав ортопироксена $\text{Fe}_{1,40-1,77}\text{Mg}_{0,20-0,55}\text{Si}_2\text{O}_6$, также сосуществующий с вюститом и графитом. Какой же из указанных составов ортопироксена действительно равновесен с FeO ? Почему не образуется оливин? При 1300°C оливин действительно появляется. Судя по знаку энтропийных эффектов реакций $\text{En}+2\text{MgO}=2\text{Fo}$ и $\text{Fs}+2\text{FeO}=2\text{Fa}$, ассоциация ортопироксена с оксидом должна появляться лишь при более высокой температуре относительно оливина. В продуктах экспериментов выявлена иная последовательность, что говорит о том, что ассоциация ортопироксена с вюститом при температурах 1100 и 1200°C не является равновесной.

В Главе 6 описаны результаты экспериментов по сульфидизации силикатов, карбонатов и карбидов в условиях мантии с участием как восстановительных (сульфиды, сера), так и окислительных (сульфаты) серосодержащих компонентов. Опять же, хотя важность и высокое качество этих экспериментов не вызывает сомнения, оправданность использования в качестве реагентов, например, элементарной серы не совсем понятна. Интересным результатом в этой части работы является факт образования карбонатно-силикатных расплавов при взаимодействии оливина с CaSO_4 в присутствии графита, свидетельствующий о чрезвычайно высокой окислительной способности сульфатов. Серьезных замечаний к этой главе нет. Небольшие замечания заключаются в следующем.

1. Образование диопсида при взаимодействии оливина с CaSO₄ по схеме (6.2) на стр. 233 требует дополнительного источника SiO₂, на что автор, к сожалению, не обращает внимание. Откуда этот источник мог взяться?
2. Почему продуктом восстановления SO₃ графитом (6.3) предполагается элементарная сера, а не SO₂, например?

Глава 7 посвящена процессам, ведущим к образованию Fe³⁺-содержащего магнезиовюстита в ассоциациях с алмазом или графитом. В качестве замечания в этой главе укажем то, что в ней не хватает изображения структуры Fe³⁺-содержащего магнезиовюстита с указанием позиций, занятых Fe²⁺, Mg и Fe³⁺. На стр. 267 автор пишет, что «во всех исследованных образцах зафиксированы от 1 до 3 различных позиций Fe²⁺, свидетельствующие о непостоянном числе вакансий, их высокой концентрации и неравномерном распределении в структуре магнезиовюстита». При чтении это трудно воспринять, и схема структуры в этом сильно бы помогла.

Глава 8 обобщает информацию о результатах экспериментальных исследований. Однако, по нашему мнению, большей своей частью Глава 8 – это не обобщение, а повторение информации, приведенной в предыдущих главах в части их выводов. Если эта глава была так нужна, то следовало бы перенести все выводы из предыдущих глав в нее. Помимо этого общего замечания у нас возникли следующие возражения и замечания, в том числе концептуальные.

1. В работе Scambelluri, Philipot (2001) нет данных по флюидным включениям в минералах мантийных ксенолитов; в ней рассматриваются флюидные включения в минералах эклогитов комплексов высоких давлений, которые представлены, главным образом, водно-солевыми разностями. В качестве ссылки на обзор исследований флюидных включений в минералах перидотитовых ксенолитов можно было бы привести ссылку на работу Andersen, Neumann (2001), опубликованную в том же номере журнала Lithos.
2. Автор указывает, что «условия существования чистого CO₂ флюида не совсем ясны, поскольку в его присутствии оливин при мантийных Р-Т параметрах легко карбонатизируется...». Однако это относится лишь к перидотитовым ассоциациям. Реакции образования карбонатов в эклогитовых ассоциациях заметно смещены в сторону более низких температур и высоких давлений относительно реакций карбонатизации в перидотитах, что делает возможным сосуществовать карбонатсодержащим перидотитам с CO₂-содержащими эклогитами. Автор приводит ссылки на работы, в которых описаны находки включений CO₂ в алмазах. Все эти находки относятся к алмазам эклогитового парагенезиса, подтверждая вышеизложенное. Этот факт необходимо было отразить в тексте.
3. На основе экспериментальных и расчетных данных автор полагает, что «привнос значительного количества железа в мантийные породы может привести к... существенному расширению температурного поля устойчивости CO₂». Насколько значителен должен быть привнос? На стр. 290 автор приводит пример состава граната Alm₇₀Prp₂₀Grs₁₀, устойчивого с CO₂. Но этот состав скорее похож на состав граната из коровых метаморфических пород, чем мантийных. Есть ли примеры подобных железистых гранатов в мантийных ассоциациях?
4. Автор неоднократно указывает на высокую растворимость силикатов, сульфидов, оксидов и элементарного углерода во флюиде CO₂ (стр. 102, 108, 109, 162, 164, 287, 301). Этот тезис проходит красной нитью и в Главе 8. На наш взгляд, это крайне необоснованное утверждение. Экспериментов по растворимости петрологически важных компонентов в надкритическом CO₂ очень мало. Но имеющиеся данные показывают, что растворимость даже солей (NaCl) в CO₂ ничтожна (напр. Zakirov et al., 2007). А что уж

говорить о силикатах (Shmulovich et al., 2006; Manning, Frezzotti, 2020). Можно представить растворимость Ca, Mg и Fe в углекислом флюиде в виде карбонатных комплексов (и то не в чистом CO₂, а в водно-углекислом флюиде), но значимая растворимость Cr₂O₃ и SiO₂, как утверждается, например, на стр. 162, вряд ли имеет место. Экспериментальных данных по растворимости сульфидов в CO₂ мы не знаем. Если автор знает такие работы, необходимо дать ссылки, привести данные по растворимости силикатов, сульфидов и элементарного углерода в CO₂. В каком виде растворены эти компоненты? Рассуждая о высокой растворимости Cr₂O₃ в углекислом флюиде на стр. 162, автор ссылается на работу Klein-BenDavid et al. (2009). Но эта работа по включениям в алмазах не основана на экспериментах. Там приведены измеренные содержания Cr₂O₃ в карбонатитовых включениях в алмазах, но не в CO₂. Она на может быть основанием для утверждений о высокой растворимости Cr₂O₃ (да и других компонентов) именно в углекислом флюиде и доказательства, что «CO₂-флюид... по сути действует как метасоматический агент, обеспечивая транспорт растворенных в нем компонентов, включая силикаты, карбонаты, сульфиды и углерод».

5. Вызывает сомнения тезис автора о роли «богатых Fe³⁺ карбонатно-силикатных расплавов» как реальных метасоматических агентах в мантии. Согласно выводам автора, такие среди «могли формироваться в равновесии с такими Fe³⁺-содержащими фазами как ильменит и/или магнетит в окисленных зонах литосферы при фугитивности кислорода около FMQ+2 лог. ед.» (стр. 295). Но ильменит - это малозначимый акцессорный минерал пород мантии (по крайней мере, перidotитов), он сам является в них продуктом метасоматоза. Магнетит вообще в перidotитах мантии не известен. Поэтому возникает вопрос о масштабности такого процесса. Подобные «высокожелезистые» расплавы могут возникать лишь очень локально. Условия «FMQ+2 лог. ед.» вообще не характерны для мантии. Лишь в некоторых «надсубдукционных» ксенолитах зафиксированы значения, еле-еле дотягивающие до FMQ+1 (среднее FMQ+0.5-0.6; напр. Ballhaus et al., 1991; Foley, 2011), а для «континентальных» ксенолитов эти значения много ниже (на 2-3 единицы) FMQ (напр. McCammon, Kopylova, 2004; McCammon, Frost, 2008; Foley, 2011). Может ли автор привести примеры прогнозируемых редокс условий? Автор пишет о «резко окислительных условиях». Насколько они резкие, какие значения lgf_{O2}?

6. На наш взгляд, автор не совсем правильно интерпретирует процесс так называемого редокс плавления (redox melting) (стр. 295-296). По мнению Ю.В. Баталевой «карбонатное редокс плавление» - это процесс «пропитки» пород мантии, «содержащих незначительное количество восстановленного флюида», окисленными карбонатно-силикатными расплавами. Эта интерпретация контрастирует с «классическим» понятием «карбонатного редокс плавления» (Rohrbach et al., 2007; Foley, 2011), где определяющая роль отводится окислению свободного «немобильного» углерода (алмаза) с образованием CO₂, реагирующего с силикатами с образованием карбонатов. При «значительном» содержании восстановленного флюида по модели Ю.В. Баталевой происходит «водное редокс плавление», т.е. окисление этого флюида до воды и элементарного углерода. Опять же эта интерпретация отличается от той, что предлагалась в классической работе Taylor et al. (1987), согласно которой окислению подвергается глубинный водно-метановый флюид, проникающий в вышележащие породы, буферирующие относительно высокую летучесть кислорода. Из модели Ю.В. Баталевой не понятно, что значит «незначительное» и «значительное» количество флюида. Каким соотношениям флюид/порода соответствуют эти «термины»? В каком виде и как долго этот флюид, т.е. мобильная субстанция, сохранялся в породах до прихода «окисленных карбонатно-силикатных расплавов»?

(6) При обсуждении возможностей образования эсколаита в мантийных ассоциациях автор делает вывод (стр. 300) о том, что «редкость эсколаита в мантийных образцах связана с относительной легкостью карбонатизации хромита в процессах метасоматической переработки глубинных богатых хромом пород ... под воздействием CO_2 флюида и/или карбонат-силикатного расплава». Однако в экспериментах автор и пыталась доказать, что эта «легкость» способствует образованию эсколаита! Т.е. в метасоматизированных перидотитах эсколаита должно быть много, а хромита мало. Но в природных ассоциациях все наоборот: хромит хорошо себя чувствует даже в самых сильно метасоматизированных породах, является типичным продуктом разложения Cr-содержащего граната, а $\text{Cr}/(\text{Cr}+\text{Al})$ в нем обычно растет со степенью метасоматоза. Лишь в особых случаях он вступает в реакции с флюидами с образованием редких минералов. Хромит прекрасно живет в кимберлитовых - карбонатно-силикатных расплавах. Все это опровергает мнение автора о «легкости карбонатизации хромита». Выше мы предположили, что образование эсколаита в продуктах экспериментов не было связано с присутствием CO_2 .

В **Заключении** автор суммирует главные достижения и выводы работы. Они соответствуют информации, приведенной в предыдущих главах работы, и отражают защищаемые положения диссертации.

Помимо приведенных выше замечаний, касающихся научных выводов работы, у нас возник ряд **замечаний представлению материала в диссертации**.

1. В работе приведено много реакций, иллюстрирующих процессы взаимодействия в изученных системах. Такой подход к интерпретации очень красит работу. Однако многие реакции не уравнены должным образом. Иногда в тексте сказано, что реакции «схематические», но при этом они приведены со стехиометрическими коэффициентами, принцип расчета которых не ясен. Особо это касается реакций, в которых указаны твердые растворы: 3.1 (стр. 72), 3.6 – 3.8 (стр. 93) (реакция 3.8 не уравнена по Si), 4.4 (стр. 140), 5.4, 5.5 и 5.7 (стр. 178) (Mg и Fe в этих реакциях явно не уравнены), 7.1-7.3 (стр. 264) (в реакции 7.2 явно присутствует дисбаланс Fe, а в реакции 7.3 – углерода). Эти реакции следовало либо оставить в виде схем без коэффициентов, либо попытаться уравнять с учетом реальных составов фаз.

2. В диссертации встречаются термины, научный смысл которых вызывает сомнения. Например, что такое «высокая степень декарбонатизации системы» (стр. 95), «углерод-продуцирующие редокс реакции» (стр. 96), «эфемерный флюид» (стр. 224, 311)?

3. На стр. 105 и рис. 3.21 показаны, по мнению автора, «расчетные инвариантные реакции». Если идет речь о геометрических элементах диаграммы, то инвариантными (нинвариантными) могут быть только точки, где реакций нет. Линии реакций являются моновариантными, а поля - дивариантными.

Подводя итог, следует подчеркнуть, что диссертация Ю. В. Баталевой в целом производит хорошее впечатление. Отмеченные в отзыве замечания свидетельствуют о сложности решаемых задач, множественности подходов к интерпретации полученных новых экспериментальных данных и неоднозначности в их интерпретации. Замечания не влияют на общую положительную оценку работы. Результаты имеют международное признание, что подтверждается 25 статьями в международных рецензируемых журналах, рекомендуемых ВАК РФ и индексируемых системами РИНЦ, Web of Science и Scopus, в том числе входящим в квартили Q1 и Q2, а также докладами на отечественных и международных конференциях. Исследования в разные годы осуществлялись в рамках базовых НИР ИГМ СО РАН, грантов РНФ и РФФИ. Материалы диссертации Ю.В.

Баталевой являются мультидисциплинарными и представляют интерес для использования в учебных курсах петрологии, геохимии, минералогии, кристаллохимии, физической химии и материаловедения. Диссертационную работу следует опубликовать в качестве сводной монографии.

Диссертация Ю.В. Баталевой является законченной научно-исследовательской работой, основанной на большом объеме новых экспериментальных результатов, полученных на высочайшем научно-методическом уровне, и комплексных аналитических и теоретических данных. Уровень исследований и защищаемых положений позволяет квалифицировать работу Ю.В. Баталевой как решение крупной научной проблемы. Они полностью соответствуют пункту 2 (минералогия земной коры и мантии Земли, ее поверхности и дна океанов) паспорта специальности 25.00.05. Текст автореферата полностью отражает содержание всей диссертационной работы. Согласно «Положению ВАК России», работа Ю.В. Баталевой «ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ МЕТАСОМАТИЧЕСКИХ МИНЕРАЛООБРАЗУЮЩИХ ПРОЦЕССОВ В УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩЕЙ ЛИТОСФЕРНОЙ МАНТИИ» соответствует требованиям, предъявляемым к диссертациям на соискание степени доктора наук. Автор диссертации, Юлия Владиславна Баталева, заслуживает присуждения ей степени доктора геолого-минералогических наук по специальности 25.00.05 – Минералогия, кристаллография.

Составители отзыва:

Доктор геолого-минералогических наук,
ведущий научный сотрудник Лаборатории
мантии ИЭМ РАН,

Спивак Анна Валерьевна

А.В. Спивак

142432 г. Черноголовка, ул. Академика Осипьяна, д. 4., ФГБУН Институт экспериментальной минералогии им. академика Д.С. Коржинского РАН, тел. 8(496)5225851, e-mail: spivak@iem.ac.ru

Доктор геолого-минералогических наук,
главный научный сотрудник Лаборатории
физико-химических проблем магматизма ИЭМ РАН,

Персиков Эдуард Сергеевич

Э.С. Персиков

142432 г. Черноголовка, ул. Академика Осипьяна, д. 4., ФГБУН Институт экспериментальной минералогии им. академика Д.С. Коржинского РАН, тел. 8(496)5225851, e-mail: persikov@iem.ac.ru

Доктор геолого-минералогических наук,
Директор ИЭМ РАН,

Сафонов Олег Геннадьевич

О.Г. Сафонов

142432 г. Черноголовка, ул. Академика Осипьяна, д. 4., ФГБУН Институт экспериментальной минералогии им. академика Д.С. Коржинского РАН, тел. 8(496)5225851, e-mail: oleg@iem.ac.ru

Мы, Спивак А.В., Персиков Э.С., Сафонов О.Г. даем согласие на включение своих персональных данных в документы, связанные с работой диссертационного совета и их дальнейшую обработку.

«24. » января 2022 г.

Зав. косегерес
ИЭМ РАН
(Е.А. Пицкерев)



Спивак
Персиков
Сафонов

А.В. Спивак

Э.С. Персиков

О.Г. Сафонов

Подписи авторов отзыва, Спивак А.В., Персикова Э.С., Сафонова О.Г. заверяю.

Отзыв заслушан и утвержден в качестве официального на заседании Ученого Совета ФГБУН Институт экспериментальной минералогии имени академика Д.С. Коржинского Российской академии наук (ИЭМ РАН) №1 от 24 января 2022 г.

Зам. председателя Ученого Совета ИЭМ РАН
зам. директора ИЭМ РАН по науке,
кандидат химических наук

М.В. Воронин

Ученый секретарь ИЭМ РАН,
кандидат геолого-минералогических наук

Т.Н. Ковалевская

Подписи Воронина М.В., Ковалевской Т.Н. заверяю.

Зав. косегерес
ИЭМ РАН
(Е.А. Пицкерев)

